

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	PIHC (Russia) = 0.207	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2018 Issue: 04 Volume: 60

Published: 30.04.2018 <http://T-Science.org>

Fari Amirov

Dock .tekh. sciences., Department chair "Organic substances and technology of high-molecular connections

Ibrahim Gumbat Movlayev

Candidate of Technical Sciences, associate professor and Industries

Karam Sefi Shykhaliyev

Dock .tekh. sciences, professor, academician of EAN.

Professor of department "Organic substances and technology of high-molecular connections

SECTION 9. Chemistry and chemical technology.

MECHANOCHEMICAL DESTRUCTION OF POLYMERS

Abstract: Rheological characteristics - a mass expense of the ekstrudat G are experimentally defined (ρ) and swelling coefficient " β " in dependence on factors of a slozhnonapryazhenny condition of polymer: temperature of 95-235 °C, pressure of 0,5-6,5 MPas, intensity of UZK of 1,6-7,2 W/cm² on each of five sizes of capillaries: $dk/1k$ - 0,6/16; 1,18/16; 1,18/8; 2,095/16; 2,095/8. As a result of our works becomes more and more obvious that the structure and properties of mixes of carbon-chain and heterochain polymers are defined by many factors, such as thermodynamic means of components, their molecular mass, degree of dispersion of phases, ability of components to crystallization.

Key words: rolimer, destruction, viscous properties, mechanochemical reactions, pressure, ultrasound, specific volume, attenuation coefficient, coefficient of anomaly of viscosity, extrusion, ethylene-propilenovy copolymer, orientations of macromolecules.

Language: Russian

Citation: Amirov F, Movlayev IG, Shykhaliyev KS (2018) MECHANOCHEMICAL DESTRUCTION OF POLYMERS. ISJ Theoretical & Applied Science, 04 (60): 110-116.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-04-60-20> **Doi:**  <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2018.04.60.20>

УДК 678.660.541.64

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Аннотация: Экспериментально определены реологические характеристики - массовый расход экстрадата G (g/c) и коэффициент разбухания « β » в зависимости от факторов сложнонапряженного состояния полимера: температуры 95-235°C, давления 0,5-6,5 МПа, интенсивности УЗК 1,6-7,2 Вт/см² на каждый из пяти размеров капилляров: $dk/1k$ - 0,6/16; 1,18/16; 1,18/8; 2,095/16; 2,095/8. В результате наших работ становится все более очевидным, что структура и свойства смесей карбоцепных и гетероцепных полимеров определяются многими факторами, таких, как термодинамическое средство компонентов, их молекулярной массой, степенью дисперсности фаз, способностью компонентов к кристаллизации.

Ключевые слова: Ролимер, деструкция, вязкостных свойств, капляр, механохимические реакции, давления, ультразвук, удельный объем, коэффициент затухания, коэффициент аномалии вязкости, экструзия, этилен-пропиленовый сополимер, ориентации макромолекул.

Introduction

Значения расходов из квадратичного уравнения определяли согласно полученных коэффициентов. Результаты расчета представляли в виде зависимости $Q(P)$ для капилляров всех размеров при $J=4,4$ Вт/см², $T=95-235^\circ\text{C}$. Зависимость $Q(P)$ является первичными данными для определения ряда вязкостных свойств, характеризуется ростом расхода на каждом из капилляров, связанным с ростом.

При переработке полимеров механохимические реакции протекают при

различных видах механического воздействия, под действием давления в сочетании с деформацией сдвига, при воздействии ультразвука и т.д.

На характер механохимических превращений большое влияние оказывает вид механического воздействия, величина прилагаемой нагрузки, температура и характер среды. Влияние этих факторов на различные стадии механохимических превращений рассмотрена на примере механохимической деструкции этилен-пропиленовых сополимеров. Для оперативного обнаружения структурных изменений полимеров при термомеханическом



ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	ПИИЦ (Russia) = 0.207	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

воздействии применен ультразвук.

Materials and Methods

Термомеханическое воздействие на этилен-пропиленовой сополимер исследовано при следующих факторах объемного деформирования: время действия ультразвуковых колебаний (УЗК) - 1 - 9 мин.; температура - 95-235°C; давление - 0,5-6,5 МПа; интенсивность УЗК - 1,6-7,2 Вт/см². Отправной сравнительной точкой объемного деформирования была выбрана точка с температурой 25°C и давлением 0,2 МПа [1-2].

Исследования проведены с применением математического планирования, за основу которого принят рототабельный композиционный план второго порядка. Из 30 серий опытов, 16 соответствовали полному факторному плану 2⁴, восемь с плечом α=20 и 6 параллельных, по результатам которых рассчитаны дисперсии, связанная с ошибкой эксперимента S_E/S_F.

По формуле квадратичного уравнения рассчитаны значения изменения удельного объема этилен-пропиленового сополимера - ΔV_{уд} в %, которые затем пересчитаны в абсолютные

значения удельного объема в м³/кг. Погрешность эксперимента составляла ± 2 %. По результатам экспериментов составлена зависимость V_{уд} СКЭП от температуры и интенсивности при постоянных значениях времени действия УЗК - t_{УЗК} и давления P. Зависимость V_{уд} (P, J) при постоянных времени действия УЗК - t_{УЗК} и температуре T представлена на рис.1.

Удельный объем V_{уд} увеличивается с ростом интенсивности, времени действия УЗК и давления до определенных значений этих факторов, после чего прирост удельного объема идет на убыль. Влияние температуры удельного объема однозначно - только в сторону увеличения последнего [3-4]

Помимо сжатия и растяжения при высокочастотном деформировании имеет место и сдвиг, который приводит к диссипативному разогреву и эффекту Вейссенберга, в результате которого макромолекулы полимера ориентируется в направлении действия УЗК.

Увеличение удельного объема при наложении УЗК является следствием увеличения удельного свободного объема за счет увеличения подвижности макромолекулы и отсечения больших времен релаксации [5-6]

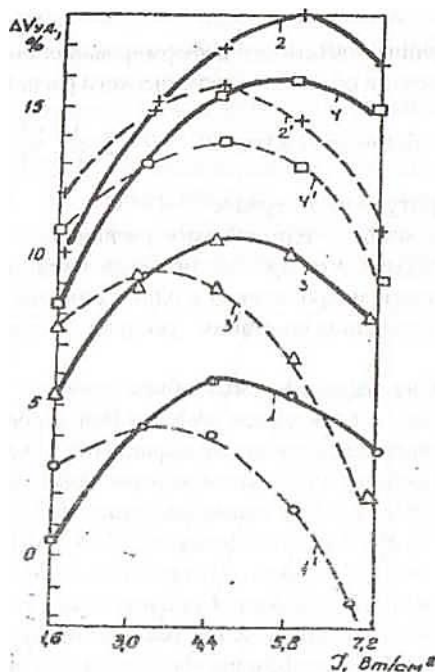


Рис. 1. Зависимость изменения удельного объема (ΔV_{уд}) СКЭП от интенсивности (J) УЗК.
 1.1¹- T=95°C, I=60с; 2.2¹ - T=235°C, t=60с; 3.3¹ - T95°C, t=540с.
 Удельное давление: сплошные линии - 0,5 МПа; пунктирные - 6,5 Мпа

Прохождению ультразвуковых колебаний в образце полимеров, в частности СКЭП, ограниченного объемом резервуара, способствует возрастающий при высокочастотном воздействии упругий модуль, который для частоты f = 22 кГц

достигает - E_v=400МПа, что увеличивает скорость звука в десятки раз и снижает коэффициент затухания Ψ, который для СКЭП, при температуре 25°C, давление 2,0 МПа и интенсивность УЗК 5,8 Вт/см², равен 77 м⁻¹ при

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	ПИИЦ (Russia) = 0.207	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

начальной амплитуде колебаний 44 мкм.

Сопоставлены объемные характеристики СКЭП параллельными экспериментами: в режиме изменения двух переменных - давления 0,5 - 6,5 МПа и температуре 95-325°C. без и с воздействием УЗК с интенсивностью 1,6-72 Вт/см² и времени действия 60 с.

Время действия УЗК выбрано с учетом времени экструзии определенной массы СКЭП, которое колеблется в пределах 30-300 с для принятого капилляра [5, 7, 8].

Двухфакторное объемное деформирование характеризуется постоянной зависимостью величины термического объемного коэффициента в диапазоне температур 20-200°C, после которой, в зависимости от прикладываемого давления, эта зависимость переменно [4-6].

Термическая деструкция этилен-пропиленового сополимера наступает при температуре 275°C, уменьшение удельного объема при 200°C можно отнести за счет сжимаемости его при данных молекулярных и энергетических характеристиках.

На основании данных объемного деформирования были построены зависимости коэффициентов объемного термического расширения $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ и объемного сжатия $\lambda = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ от давления при температурном интервале 30-270°C.

Коэффициент объемного термического расширения « α » уменьшается при росте температуры, что происходит из-за уменьшения степени свободы сегментов и цепей макромолекул с одной стороны и подавления теплового движения последних внешним усилием с другой стороны [6-9].

Наложение УЗК на деформируемый объем приводит к росту коэффициента « α », что связано с появлением эффекта Вейссенберга, при этом « α » не зависит от давления. Зависимость коэффициента объемного сжатия от давления при двухфакторном объемном деформировании характеризуется ростом коэффициента « λ » при малых давлениях 0,2-3,5 МПа и при температуре

200-270°C и для больших давлений 3,5- 6,5 МПа, температур ~30-90°C В обоих случаях сегментально-цепная подвижность, соответствующая данной температуре, подавляется приложенным внешним давлением и устанавливается около приложения равновесия. Наложение УЗК приводит к резкому падению коэффициента сжатия « λ » независимо от температуры. При интенсивности колебаний 4,4 Вт/см² значения « λ » равняется значениям « λ » для этилен-пропиленового сополимера при температуре 50-60°C двухфакторного деформирования. Повышение жесткости полимера за счет эффекта Вейссенберга происходит под действием высокочастотного сдвига [9].

Наиболее очевидна связь удельного объема с температурой, давлением и интенсивностью УЗК и от модуля объемного сжатия деформирования – E_V . При времени воздействия УЗК на этилен-пропиленовый сополимер-60 с. наибольший модуль $3 \cdot 10^8$ МПа достигается при $J=4,6$ Вт/см², наименьший $E_V=0,45 \cdot 10^8$ МПа, при $J=7,2$ Вт/см². Модуль объемного сжатия при двухфакторном деформировании имеет среднее значение $1,5 \cdot 10^8$ Мпа. Такое расположение значений модуля связано со структурой полимера и частотой приложения внешнего давления (релаксационными свойствами), а именно: максимальное значение модуля E_V при $J=4,6$ Вт/см² соответствует сохранению упругой вязкости для данной молекулярной характеристики полимера. Малые же величины E_V , полученные при $J=7,2$ Вт/см², характеризует упруговязкость при резком увеличении деструкции.

Значения расходов из квадратичного уравнения определяли согласно полученных коэффициентов. Результаты расчета представляли в виде зависимости $Q(P)$ для капилляров всех размеров при $J=4,4$ Вт/см², $T=95-235^\circ\text{C}$ [8-9]. Зависимость $Q(P)$ является первичными данными для определения ряда вязкостных свойств, характеризуется ростом расхода на каждом из капилляров, связанным с ростом T (рис.2).

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344
 ISI (Dubai, UAE) = 0.829
 GIF (Australia) = 0.564
 JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
 PИИЦ (Russia) = 0.207
 ESJI (KZ) = 4.102
 SJIF (Morocco) = 2.031

ICV (Poland) = 6.630
 PIF (India) = 1.940
 IBI (India) = 4.260

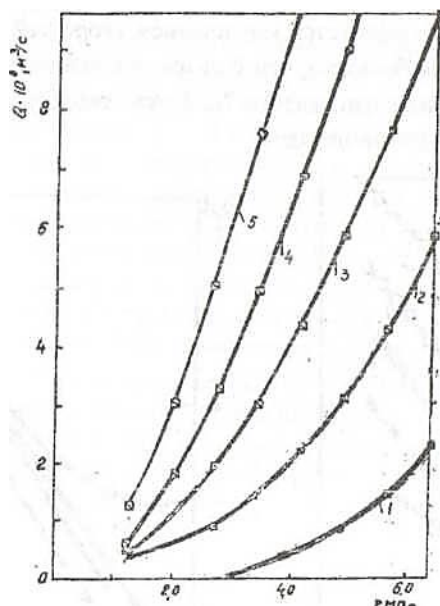


Рис.2. Зависимость объемного расхода Q от факторов воздействия: $J=4,4$ Вт/см², $T, ^\circ\text{C}$: 1 - 95; 2 - 130; 3 - 165; 4 - 200; 5 - 235. Обозначение капилляра, $l_k/d_k=8/2,95$.

Анализ зависимости коэффициента аномалии вязкости «в» от факторов воздействия показывает, что интенсивность УЗК повышает указанный коэффициент, а температура действует по разному: в случае капилляра $d=1,18$

коэффициент растет с ростом температуры, а в случае капилляра $d=2,095$ - уменьшается с ростом температуры, что является результатом уменьшения деструкции полимера (табл.1).

Таблица1

Коэффициент аномалии вязкости «в»

Факторы	$T, ^\circ\text{C}$ при $J=4,4$ Вт/см ²					$J, \text{Вт/см}^2$ при $T=165^\circ\text{C}$				
	95	130	165	200	235	1,6	3,0	4,4	5,8	7,2
Диаметр капилляра, м										
$1,18 \cdot 10^{-3}$	1,1	2,8	3,0	3,8	4,0	2,3	2,7	3,0	3,3	4,5
$2,095 \cdot 10^{-3}$	2,5	2,2	1,75	1,5	1,2	1,2	1,1	1,6	1,75	4,0

Зависимости $lg\dot{\gamma} - lgt$ - истинные кривые течения - представлены на рис.3. Они характеризуются увеличением скоростей сдвига « $\dot{\gamma}$ » при наложении УЗК и тем большим, чем

больше интенсивность УЗК. При наибольшей исследуемой интенсивности $7,2$ В т/см² скорость сдвига « $\dot{\gamma}$ » увеличивается на 2 десятичный порядок.

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	ПИИИ (Russia) = 0.207	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

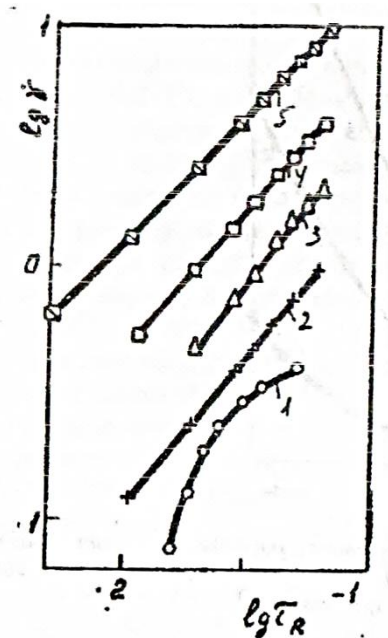


Рис.3. Истинные кривые течения СКЭП. $d_k/l_k = 0,6/16$; $J = 4,4$ Вт/см². Температура, °C: 1-95; 2-130; 3-165; 4-200; 5-235

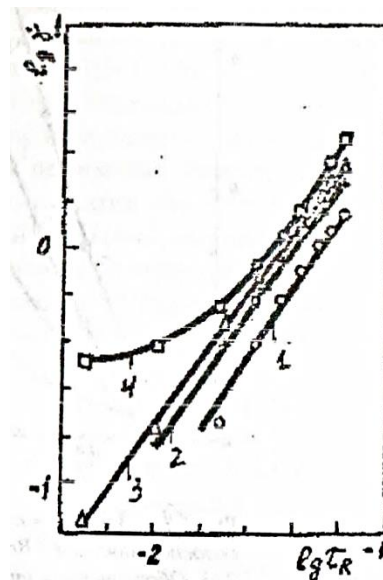


Рис.4. Истинные кривые течения СКЭП. $d_k/l_k = 0,6/16$; Температура=165°C. Интенсивность УЗК, J, Вт/см²: 1-1,6; 2-30; 3-4,4; 4-7,2

Отличительной чертой действия УЗК является уменьшение значения критического напряжения « τ_w » «пробкового» течения и срыва с $\lg \tau_{кр} \geq 0,77$ до $\lg \tau_{кр} \geq 1,4$, как результат реализации механизма рединмического разделения на фазы «пробкового» течения полимеров.

Наименьшие значения эффекта увеличения скоростей сдвига при наложении УЗК на расплав полимеров, в том числе на расплав этилен-пропиленового сополимера, наблюдаются при больших и малых значениях l_k/d_k , равных 25,7 и

3,8 [9] Эти отклонения от общей линии поведения этилен-пропиленового сополимера при экструзии под действием сложнопольного поля имеют разную причину. В первом случае, при l_k/d_k равном 26,7 имеет место большое соотношение D_p/d_k , равное 16 ($D_p = 9,5 \cdot 10^{-3}$ м - диаметр резервуара; $d_k = 0,6 \cdot 10^{-3}$ м диаметр капилляра), в результате чего нет реализации пульсирующего входа низкомолекулярных и высокомолекулярных фаз. В случае меньшего значения l_k/d_k равного 3,8, снижение роли УЗК на интенсификацию течения этилен-пропиленового

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	РИИЦ (Russia) = 0.207	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

сополимера связано с уменьшением времени пребывания полимера в резервуаре под действием УЗК и в капилляре, т.е. не успевает полностью раскрыться механизм скольжения под действием УЗК.

Экспериментальными результатами подтверждаются правильность выбора основной модельного соотношения [9].

Наложение УЗК увеличивает вязкость при малых напряжениях τ_w сдвига и низких температурах (95°C) и уменьшает вязкость при больших значениях независимо от температуры.

По зависимостям эффективной вязкости η_s от напряжения сдвига (с учетом входных поправок) определены значения наибольшей ньютоновской вязкости η_{nb} (табл.2).

Таблица 2

Значения наибольшей ньютоновской вязкости

J, Вт/см ²	T, °C				
	95	130	165	200	235
1,6	7,8	7,0	5,7	5,42	5,34
3,0	7,22	6,0	5,16	5,10	5,04
4,4	6,96	5,06	5,04	4,92	4,86
5,8	6,26	5,02	4,9	4,8	4,66
7,2	5,36	4,98	4,8	4,66	4,6
-	7,9	-	5,95	-	5,65
J=0	T, °C				
	100	130	150	190	230
	6,65	6,15	5,95	5,48	5,3

По полученным значениям наибольшей ньютоновской вязкости η_{nb} определены значения $\lg(\eta/\eta_{nb})$ и $\lg(\dot{\gamma} \cdot \eta_{nb})$, графическая зависимость между которыми является температурно-инвариантной характеристикой системы.

Снижение значений $\lg(\eta/\eta_{nb})$ под действием УЗК связано со снижением и увеличением под действием УЗК, как результат ориентации макромолекулы полимера, связанной с аномалией вязкости и нарушением поверхности экструдата при экструзии [9]

Conclusion

При экструзии этилен-пропиленового сополимера через двухкапиллярное сопло с размерами капилляров $l/d=10/1,2$ расход через центральной капилляр на 8-15% больше расхода через боковой (T=165°C, P=5,0-6,5МПа). Постфакторная текучесть (t=24-72 часа; $l/d=8/1,18$; P=15 МПа; T=150°C) у экструдатов центрального капилляра на 1-5% выше, чем у экструдатов бокового отверстия. При экструзии этилен-пропиленового сополимера через двухкапиллярное сопло с разными размерами капилляра (центральный капилляр с $d=2 \cdot 10^{-3}$ м, боковой капилляр с $d=1,2$ м; $l=10 \cdot 10^{-3}$ м) получены значения постфакторной текучести.

Определение массового расхода G (кг/600с) и погонной массы экструдата Δq при изменении давления в диапазоне (1,0-5,0) МПа на капиллярах с $l/d=(6,78-3,2)$ показало, что с

уменьшением соотношения $l/d \cdot \Delta q$ растет с 16,4 до 95,6%, а массовый расход ΔG с 723 до 2250%.

Из формулы массового расхода:

$$G = \frac{\Delta P \pi d^2 p t}{16 l \eta_s} \quad (1)$$

Видно, что при постоянных P, ρ, t массовый расход будет определяться как:

$$G = c \frac{d^2}{l \eta_s} \quad (2)$$

При сопоставлении соотношений расчетных и фактических G для разных l/d_K показано, что расчетное соотношение всегда больше фактического при увеличении d^2/l , т.е. η_s снижается с уменьшением d_K что связано с увеличением доли разрушенного полимера.

Конкретно реодинамическая деструкция развивается на входе и в самом капилляре. Это является результатом ориентации макромолекул и последующим их разрывом под действием комплексного фактора

$$W = \tau V \cdot l_K / d_K^2 T$$

Подтверждением этому служит распределение постфакторной текучести в потоке расплава полимера. Наибольшая текучесть наблюдается во внутренних слоях расплава. Реодинамическая деструкция порождает аномалию вязкости, которая заключается в нелинейном ускорении течения в разрушенных слоях расплава полимера.

Impact Factor:

ISRA (India) = 1.344	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 0.829	PIHII (Russia) = 0.207	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 4.102	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 2.031	

References:

1. Ismaylov T.M., Bilalov Ya.M., Seidov N.M., Ivanov A.V. (1974) Relaksatsi- onnye svoystva etilen - propilenovogo elastomera v tekuchem sostoyanii. Sb. rabot OIKhF AN SSSR, Chernogolovka, 1974, U, p. 60
2. Ismaylov T.M., Ivanov A.V., Bilalov Ya.M., Mir - Babaev N. (1974) Vyazkouprugie svoystva etilen - propilenovogo sopolimera v tekuchem sostoyanii. Izv. VUZov. Khimiya i khim. tekhnologii, 1974, № 10, t. XVII, p. 1603.
3. Bilalov Ya.M., Ivanov A.V., Ismaylov T.M. (1975) Issledovanie ob"emnogo szhatiya etilen - propilenovogo kauchuka. Kauchuk i rezina, 1975, № 6, p. 50-51.
4. Ivanov A.V., Bilalov Ya.M., Ismaylov T.M. (1975) Ustroystvo dlya opredeleniya reologicheskikh kharakteristik polimernykh materialov v ul'trazvukovom pole. Zavodskaya laboratoriya. 1975, № 6, p. 717 - 718.
5. Ivanov A.V., Bilalov Ya.M., Ismaylov T.M. (1975) Issledovanie pererabatyvaemosti etilen - propilenovogo sopolimera i ego kompozitsii v slozhno - napryazhennom sostoyanii. Tezisy dokl. III Vsesoyuzn. nauchno- tekhn. Simpoziuma Po perebotke plastmass. Rostov na Donu, 1975, p. 10.
6. Bilalov Ya.M., Ivanov A.V., Ismaylov T.M. (1975) Issledovanie ob"emnykh, reologicheskikh, i termodinamicheskikh soystv etilen - propilenovogo kauchuka. Tezisy NTK «Teplofizichiske problemy pr-va i ekspluatatsii rezinovykh izdeliy». Krasnoyarsk, 1975, p. 111-112.
7. Bilalov Ya.M., et al. (1975) Segmental'ne sostoyanie polimernoy tseni - prichina poyavleniya effekta Vaysenberga v polimerakh. Sb. rabot OIKhF AN SSSR, Chernogolovka, 1975, VI, p. 35 - 36.
8. Bilalov Ya.M., et al. (1976) Vliyanie ul'trazvukovykh kolebaniy na reologicheskie svoystva SKEP. Kauchuk i rezina, 1976, № 6, p. 33 - 34.
9. Ivanov A.V., Ismaylov T.M., Bilalov Ya.M. (1976) Issledovanie slozhnonapryazhennogo sostoyaniya polimerov pri techenii v kanalakh. Tezisy dokl. Vsesoyuznyy simpozium «Teoriya mekh. pererab. polimernykh materialov». Perm', 1976, p. 55 - 57.

